

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-306445  
(43)Date of publication of application : 19.11.1993

---

(51)Int.Cl. C23C 2/02  
C22C 18/00  
C23C 2/06  
C23C 2/40

---

---

(21)Application number : 04-112567 (71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
(22)Date of filing : 01.05.1992 (72)Inventor : NAKAMURA FUMIAKI  
TAIRA TAKETOSHI  
FUJII SHIRO

---

## (54) MANUFACTURE OF P-CONTAINING HIGH STRENGTH GALVANNEALED STEEL SHEET

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for manufacturing a P-contg. high strength galvanized steel sheet.

CONSTITUTION: At the time of continuously galvanizing a high strength steel sheet having 0.01 to 0.2% P content and successively subjecting it to heating and alloying, the galvanized steel sheet is oxidized in an oxidizing zone in an atmosphere of 0.9 to 1.2 combustion air ratio, thereafter the steel sheet is reduced in a reducing zone so that the thickness of the iron oxide film remains in the range of 200 to 1000Å, and thereafter, at the time of executing plating by using a galvanizing bath constituted of 0.05 to 0.2% Al and 0.05 to 0.2% of one or  $\geq$  two kinds among Mn, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Co and Ce, and the balance Zn, by the iron oxide film is reduced in a bath and moreover by executing heating and alloying treatment the steel sheet is obtained.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.01.1998  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2971243

[Date of registration] 27.08.1999

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-306445

(43) 公開日 平成5年(1993)11月19日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	2/02			
C 2 2 C	18/00			
C 2 3 C	2/06			
	2/40			

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-112567	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成4年(1992)5月1日	(72) 発明者	中村 文彰 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
		(72) 発明者	平 武敏 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
		(72) 発明者	藤井 史朗 千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
		(74) 代理人	弁理士 椎名 彊 (外1名)

(54) 【発明の名称】 P含有高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明はP含有強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【構成】 Pの含有量が0.01~0.2%である高強度鋼板に連続的に熔融亜鉛めっきを施し、引き続いて加熱合金化を行なう際、酸化帯に於て燃焼空気比0.9~1.2の雰囲気中にて酸化せしめ、その後の還元帯に於て鉄酸化膜厚みが200~1000Åの範囲で残留するように還元せしめた後、Alを0.05~0.2%、Mn、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種又は2種以上を0.05~0.2%含有し、残部Znよりなる亜鉛めっき浴を用いてめっきする際、鉄酸化膜を浴中で還元し、更に加熱合金化処理する事を特徴とするP含有高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Pの含有量が0.01～0.2%である高強度鋼板に連続的に熔融亜鉛めっきを施し、引き続いて加熱合金化を行なう際、酸化帯に於て燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気中にて酸化せしめ、その後の還元帯に於て鉄酸化膜厚みが200～1000Åの範囲で残留するように還元せしめた後、Alを0.05～0.2%、Mn、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種又は2種以上をそれぞれ0.05～0.2%含有し、残部Znよりなる亜鉛めっき浴を用いて熔融めっき処理を行ない、更に加熱合金化処理することを特徴とするP含有高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、P含有高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、排気ガス規制の観点から、最近強くなってきた自動車の軽量化の要求に答えることと、腐食防止を目的として自動車の外板パネル用に高強度鋼板を下地とする合金化熔融亜鉛めっき鋼板を使用する需要が増大してきている。高強度鋼板の内、P含有高強度鋼板はP含有量の増加に伴い鋼板の強度は増加するが、合金化熔融亜鉛めっき鋼板製造時の合金化速度が遅くなる。従来、低い強度のニーズに対しては従来は製造ラインの通板速度を遅くする方法が採られていたが、材質確保の観点から通板速度には下限値がある為、この方法ではP添加量に制約があり、上記の高強度化のニーズに応じきれないという問題点がある。そこで特開平2-38549号公報のように焼鈍前にプレめっきを施す方法が提案されている。但し、プレめっき法ではめっき設備が必要となるため、そのスペースがない場合は採用できない。又プレめっき設備設置により生産コストが上昇する問題も生じる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上記のような、従来技術の問題に対して、本発明はプレめっき設備のような新たな設備を設置することなく、P含有が多い高強度鋼板の製造を可能にする方法を提案するものである。すなわち、自動車用外板パネルの高強度化のニーズに対応するためには、P含有高強度鋼板の合金化速度を向上する必要があるが、そのため本発明者らは焼鈍条件やめっき浴組成の検討を行った結果以下の知見を得た。酸化帯で鉄酸化膜を積極的に生成させ、それを再び還元することにより鋼板表面に純鉄層を形成する。その結果Pにより合金化を阻害されることが無くなるため、Pの含有量が高い鋼板でも合金化可能になる。しかし、純鉄層を形成しても、還元帯内で鉄酸化膜を全部還元してしまうと、冷却炉内でPが純鉄層へ外方拡散し、合金化を阻害してしまう。そこで鉄酸化膜が200～1000Åになる程度で

還元を止め、残りの鉄酸化膜の還元をめっき浴で行なうことによりPを含有しない純鉄層を確保出来る。但し鉄酸化膜の還元をめっき浴で行なう為にはめっき浴の還元力を向上する必要がある。最も簡便に還元力を高くする方法は、めっき浴中のAl濃度を高くすることであるが、AlはFeと反応性が高いため選択的に反応し、めっき層/地鉄界面にFe-Zn合金化反応を阻害するFe-Zn-Al合金層を形成する。またAl濃度が高くなると合金化速度が低下する為、この方法は不適である。そこで還元性を向上するため、本発明法はAl濃度を増加せずにMn、Mg、Caの内1種又は2種以上を0.05～0.2%添加する方法を採用したものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は以上の知見に基づいてなされたものであって、その要旨とすべきところは、Pの含有量が0.01%以上である高強度鋼板に連続的に熔融亜鉛めっきを施し、引き続いて加熱合金化を行なう際、酸化帯に於て燃焼空気比0.9～1.2の雰囲気中にて酸化せしめ、その後の還元帯に於て鉄酸化膜厚みが200～1000Åの範囲で残留するように還元せしめた後、Alを0.05～0.2%、Mn、Mg、Ca、Ti、V、Cr、Co、Ceの内1種または2種以上をそれぞれ0.05～0.2%含有し、残部Znよりなる亜鉛めっき浴を用いて熔融めっき処理を行ない、更に加熱合金化することを特徴とするP含有高強度合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法である。

## 【0005】 以下に本発明を詳細に説明する。

【作用】 P含有高強度鋼板はP含有量の増加に伴い鋼板の強度は増加するが、合金化熔融亜鉛めっき鋼板製造時の合金化速度が遅くなる為、合金化速度を向上しなければP含有量が多い高強度鋼板は製造できない。合金化速度低下の原因は、鋼中Pによる、めっき層/地鉄界面に形成されるAl系合金層の鉄亜鉛合金化反応抑制効果の強化である。本発明法を用いると、0.2%までの範囲で任意の濃度のPを含有する鋼種に対して合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造が可能になるが、0.06%以下の範囲では従来法である通板速度を下げる方法でも対応できるため、0.06～0.2%の範囲が本発明法の利点が最も生かされる範囲である。

【0006】 先ず、連続式熔融めっきラインに於ける酸化帯で鉄酸化膜を数千Å生成させる。鉄酸化膜中はP等の物質が拡散し難いので、鉄酸化膜中のP濃度は低くなる。これを還元することにより、鋼板表面のP濃度が低い純鉄層を形成する事が出来るので、合金化速度低下を防ぐことが出来る。但し、鉄酸化膜を形成せしめる時の酸化帯の燃焼空気比はPを含有しない純鉄層を形成するために十分な鉄の酸化膜を生成するには0.9以上必要であり、0.9未満の場合は酸化膜を形成せしめることができない。又、燃焼空気比が1.2%を越えると酸化

3

帯内で形成される鉄酸化膜厚が厚すぎて、次の還元帯、めっき浴内で還元しきれなくなり、酸化膜層がめっき層の下に残るため合金化を阻害してしまう。よって、酸化帯の燃焼空気比は0.9~1.2の範囲に調節する必要がある。

【0007】鉄酸化膜厚は場所により不均一である為、焼鈍後の鉄酸化膜厚が200Å以下になると鉄酸化膜は部分的に還元されて純鉄の部分が生じる。純鉄部分はPが鋼板内部から表面に拡散し、P濃度が高くなるので、合金化速度が低下する。又、焼鈍後の鉄酸化膜厚が1000Å以上になると、めっき浴内で還元しきれなくなり、酸化膜層がめっき層の下に残るため合金化を阻害してしまう。よって、めっき浴浸入直前の鉄酸化膜厚は200~1000Åの範囲になるように調節するべきである。めっき浴中で酸化膜を還元する為、めっき浴の還元力が高い必要がある。最も簡便に還元力を高くする方法は、めっき浴中のAl濃度を高くすることであるが、Al濃度が高くなると合金化速度が低下する為、この方法は不適である。合金化速度を低下させることなく還元性を向上するため、本発明法では、Mn、Mg、Caの内1種又は2種以上をそれぞれ0.05~0.2%含有し、残部Znよりなる亜鉛めっき浴を用いた。

【0008】

4

【実施例】従来使用されている連続式溶融めっきラインを使用し製造した例を実施例として表1に示す。試験方法は次の通り

(1) めっき外観

◎：均一に合金化、外観良好。

○：合金化にムラ有り。

×：めっき不良部有り。

【0009】(2) 耐パウダリング性試験

めっき密着性は60°V曲げによるパウダリング試験によって評価した。

◎：剥離量 0mm

○：剥離量 0mm超、1mm以下

△：剥離量 1mm超、3mm以下

×：剥離量 3mm超

【0010】(3) 耐食性試験

JIS Z 2371による塩水噴霧試験を1000時間連続して行い、板厚減少量の比較調査。

◎：板厚減少量が極小

○：板厚減少量が小

△：板厚減少量大

【0011】

【表1】

表1 実施例

製 造 条 件												評 価 結 果			備 考
番 号	使用材 中P含 有量	板の 種類	酸化槽		還元槽		残存 FeO 層厚、 値 [Å]	めっき浴組成	加熱合金炉		め つ き 外 観	め つ き 密 着 性	耐 食 性		
			板温 ℃	空気 比	板温 ℃	水素 濃度			板温 ℃	時間 秒					
1	0.01 %	COLD 材	850	1.05	810	10 %	約 800	0.18Al+0.18Mn+残Zn	500	15	◎	◎	◎	本 発 明 例	
2	0.03 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
3	0.05 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
4	0.08 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
5	0.10 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
6	0.13 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
7	0.16 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
8	0.20 %		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
9	0.06 %	RED 材	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
10	"	COLD 材	400	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
11	"		500	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
12	"		600	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
13	"		700	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
14	"		800	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
15	"		850	0.95	"	"	約 600	"	"	"	"	"	"		
16	"		"	1.2	"	"	約1000	"	"	"	"	"	"		
17	"		"	1.05	700	"	約 700	"	"	"	"	"	"		
18	"		"	"	800	"	約 600	"	"	"	"	"	"		
19	"		"	"	900	"	約 400	"	"	"	"	"	"		
20	"		"	"	1000	"	約 200	"	"	"	"	"	"		
21	"		"	"	850	"	約 800	"	"	"	"	"	"		
22	"		"	"	"	20 %	約 400	"	"	"	"	"	"		
23	"		"	"	"	30 %	約 200	"	"	"	"	"	"		
24	"		"	"	"	10 %	約 800	0.05Al+0.18Mn+ 残Zn	"	"	"	"	"		
25	"		"	"	"	"	"	0.15Al+0.18Mn+ 残Zn	"	"	"	"	"		
26	"		"	"	"	"	"	0.22Al+0.18Mn+ 残Zn	"	"	"	"	"		
27	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.053Mn+ 残Zn	"	"	"	"	"		
28	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.153Mn+ 残Zn	"	"	"	"	"		
29	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.22Mn+ 残Zn	"	"	"	"	"		
30	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.053Mg+ 残Zn	"	"	"	"	"		
31	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.153Mg+ 残Zn	"	"	"	"	"		
32	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.22Mg+ 残Zn	"	"	"	"	"		
33	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.053Ca+ 残Zn	"	"	"	"	"		
34	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.153Ca+ 残Zn	"	"	"	"	"		
35	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.22Ca+ 残Zn	"	"	"	"	"		
36	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.053Ti+ 残Zn	"	"	"	"	"		
37	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.153Ti+ 残Zn	"	"	"	"	"		
38	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.22Ti+ 残Zn	"	"	"	"	"		
39	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.053V+ 残Zn	"	"	"	"	"		
40	"		"	"	"	"	"	0.18Al+0.153V+ 残Zn	"	"	"	"	"		

[0-0-1-2]

[表2]

7  
表2 実施例

8

製 造 条 件											評 価 結 果				
番 号	使用材 中P含有量	板の 種類	酸化帯		還元帯		残存 FeO 層厚、 μm [A]	めっき浴組成	加熱合金炉		め っき 外 観	め っき 密 着 性	耐 食 性	備 考	
			板温 ℃	空気 比	板温 ℃	水素 濃度			板温 ℃	時間 秒					
41	0.06 %	COLD 材	650	1.05	850	10 %	約 800	0.1%Al+0.2%V+残Zn	500	15	◎	◎	◎	本 発 明 例	
42	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.05%Cr+残Zn	"	"	"	"	"		
43	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.15%Cr+残Zn	"	"	"	"	"		
44	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.2%Cr+残Zn	"	"	"	"	"		
45	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.05%Co+残Zn	"	"	"	"	"		
46	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.15%Co+残Zn	"	"	"	"	"		
47	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.2%Co+残Zn	"	"	"	"	"		
48	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.05%Ce+残Zn	"	"	"	"	"		
49	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.15%Ce+残Zn	"	"	"	"	"		
50	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.2%Ce+残Zn	"	"	"	"	"		
51	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.1%Sn+0.1%Zn +残Zn	"	"	"	"	"		
52	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.1%Sn+0.1%Ca +残Zn	"	"	"	"	"		
53	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.1%Sn+0.1%Ca +0.1%V+残Zn	"	"	"	"	"		
54	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.1%Sn+0.1%Ca +0.1%V+0.1%Cr+残Zn	"	"	"	"	"		
55	"		"	"	"	"	"	0.1%Al+0.1%Sn+残Zn	"	"	"	"	"		
56	"		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
57	"		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
58	"		"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"		
59	"		"	"	"	"	"	"	"	400	"	"	"		"
60	"		"	"	"	"	"	"	"	800	"	"	"		"
61	"		"	"	"	"	"	"	"	700	"	"	"		"
62	"		"	"	"	"	"	"	"	500	10	"	"		"
63	"		"	"	"	"	"	"	"	"	20	"	"		"
64	"		"	"	"	"	"	"	"	"	30	"	"		"
65	"		"	"	"	"	"	"	"	"	"	×	×	×	比 較 例
66	"		"	"	0.8	"	"	約 100	"	"	"	"	"	"	
67	"		"	"	1.05	"	"	約 800	0.3%Al+残Zn	"	"	"	"	"	
68	"		"	"	"	"	"	"	0.4%Al+残Zn	"	"	"	"	"	
69	"		"	"	"	"	"	"	0.3%Al+0.1%Sn+残Zn	"	"	"	"	"	
70	"		"	"	"	"	"	"	0.3%Al+0.1%Cr+残Zn	"	"	"	"	"	
71	"		"	"	"	"	"	"	0.3%Al+0.1%Ti+残Zn	"	"	"	"	"	

【0013】表1及び表2に於ける1～8は鋼板中P濃度を0.01～0.2%まで変えた例、9はhot材に適用した例、10～14は酸化帯内板温を400～800℃に変えた例、15～16は酸化帯空気比を0.95～1.2に変えた例、17～20は還元帯内板温を700～1000℃に変えた例、22～23は還元帯の水素濃度を20～30%に変えた例、24～54はめっき浴組成を変えた例、60～61は加熱合金化炉内板温を変えた例、62～64は合金化時間を変えた例、65～7

1は比較例である。その内66は燃焼空気比が低い為十分な純鉄層が形成できないため不適な例、67～71はめっき浴のAl濃度が高すぎるため合金化速度が低下して不適な例である。

【0014】

【発明の効果】本発明法に従うとプレめっき設備のような新たな設備を設置することなく、P含有高強度鋼板を製造することができる。